

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128378

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C08G 77/14

識別記号

NUG

庁内整理番号

8319-4J

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全7頁)

(21)出願番号 特願平3-43382

(22)出願日 平成3年(1991)3月8日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 山本 正広

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 山元 文彦

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 ケイ素化合物及びその製造法

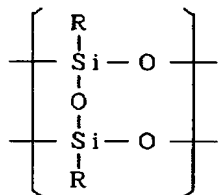
(57)【要約】

【目的】 新規なケイ素化合物及びその製造法を提供する。

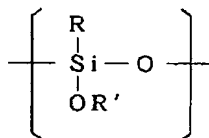
【構成】 分子構造中に下記化1で表される〔I〕と \*

\*〔II〕の構造を持つ新規なケイ素化合物及びその製造法

【化1】




〔I〕



〔II〕

末端基: R' O-及びR' -

R: H, CH<sub>3</sub> -, CH<sub>2</sub>=CH-, 

R': 低級アルキル基

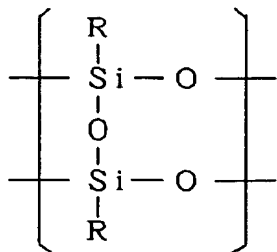
1

2

【特許請求の範囲】

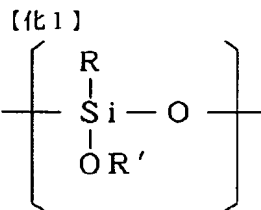
【請求項1】 分子構造中に下記化1で表わされる

〔I〕と〔II〕の構造を有し、かつ、末端基として、  
一般式、 $R' - O -$ （ケイ素に結合する場合）、 $R' -$   
（酸素に結合する場合）



〔I〕

\*



〔II〕

（式中、Rはケイ素化合物1分子中平均1個以上及び50%未満が  
水素であり、残りが炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のア  
ルケニル基またはフェニル基、R'は炭素数1～4のアルキル基  
より選ばれた基）

【請求項2】 ジオキサン溶媒中で、トリクロロシラン  
及びオルガノトリクロロシランと水を反応させてトリク  
ロロシラン及びオルガノトリクロロシランを加水分解縮  
重合し、その後アルコールと反応させるケイ素化合物の  
製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機溶媒に可溶である  
新規なケイ素化合物及びその製造法に関するものである。

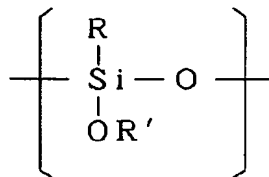
【0002】

【従来の技術】オルガノトリクロロシランやオルガノア  
ルコキシシランを加水分解縮重合すると有機溶媒に可溶  
なラダー型のポリマーが得られることはよく知られてい  
る（特開昭53-88099号公報、特公昭49-45  
320号公報など）。そしてこのポリマーを種々の材料  
のコーティング剤として利用することも知られている。  
しかし、これらのポリマーの多くは固体であり、製造中  
取扱いにくく、又、使用する場合有機溶媒に溶解するの  
に手間を要するという欠点がある。

【0003】一方、我々は先に、トリクロロシランとオル  
ガノトリクロロシランを用いて水と反応させ、加水分  
解縮重合して有機溶媒に可溶な一部ラダー構造を持つポ  
リハイドロジェンシロキサン化合物を見い出している

\*（式中、R'は炭素1から4のアルキル基より選ばれた  
基）を有する重量平均分子量1,000～100,000、 $Si - R / (R' - O + R')$ が0.8～1.0である  
ケイ素化合物。

【化1】



（特願平02-012718号公報）。しかしながら、  
この化合物は液体であるが、化合物中に反応性の高いS  
i-Hを多量に持つため取扱い時水分、その他の異物の  
混入によりゲル化し保存性に問題が発生し易い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、オルガノシ  
ルセスキオキサンの特徴を維持し、常温（20～40  
℃）で液状であり、取扱い時の安定性の良いケイ素化合  
物を提供すると共に、他のビニル化合物等と反応しうる  
ヒドロシル基を分子構造中に持ち、他の化合物へ導く  
ことも可能であるケイ素化合物を提供することにある。

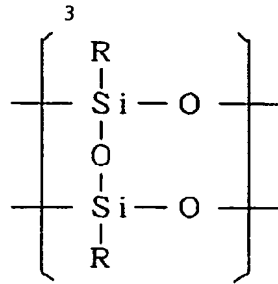
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、分子構造中に  
下記化2で表わされる〔I〕と〔II〕の構造を有し、  
かつ、末端基として、一般式、  
 $R' - O -$ （ケイ素に結合する場合）及び  
 $R' -$ （酸素に結合する場合）

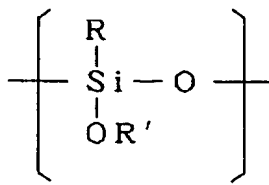
（式中、R'は炭素数1から4のアルキル基より選ば  
れた基）を持つ重量平均分子量1,000～100,000、 $Si - R / (R' - O + R')$ が0.8～1.0である  
ケイ素化合物及びその製造法を提供するものである。

【0006】

【化2】



(I)



(II)

(式中、Rはケイ素化合物1分子中平均1個以上及び50%未満が水素であり、残りが炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基またはフェニル基、R'は炭素数1～4のアルキル基より選ばれた基)

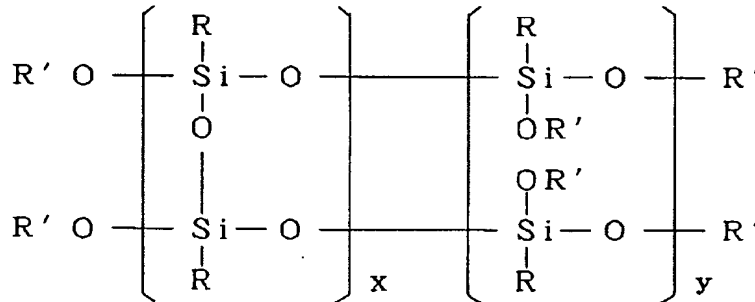
【0007】本発明のケイ素化合物は、炭化水素、エーテル、ケトン、エステル、芳香族炭化水素等の有機溶媒に可溶であり、常温(20～40℃)で液体であるため取扱いが容易であるという特徴を有する。本発明のケイ素化合物は、上記化2の構造で示されるように特開昭59-5805号公報に示されるアルキルトリクロロシランなどを加水分解して得られる比較的完全なラダー構造を有するものとは明確に異なっている。アルコールより\*

\*導入されたR' O-基(R'は炭素数1から4のアルキル基より選ばれた基)をかなり持つことから一部ラダー構造を有するが、多数の末端基を持つことが特徴である。

【0008】ちなみに、本発明のケイ素化合物を一つのモデル式で示すと、下記化3の構造で示される。

【0009】

【化3】



(式中、Rはケイ素化合物1分子中50%未満が水素であり、残りが炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、フェニル基、R'は炭素数1～4のアルキル基より選ばれた基。

x、yはSi-R/(R'O+R')と分子量によって特定される)

【0010】本発明の化合物において、Rは50%未満が水素である。50%以上となると反応性の高いSi-Hが増大し、取扱い時空気中の水分、その他の異物の混入によりゲル化し保存安定性に問題が発生する。又、50%以上になると塗膜が厚くなると剥離し易くなる傾向がある。また、本発明の一大特徴として、水素を有することにより他のビニル化合物、アルコール等の化合物と反応する機能が付与でき幅広い展開が可能である。

【0011】本発明のケイ素化合物において、重量平均分子量が1,000未満では末端R' O基の導入量が増大し、また、重量平均分子量が100,000を超えると粘度が高くなり取扱いにくくなる。また、安定性もよくない。本発明のケイ素化合物の取扱いの上から重量平均分子量が1,100～50,000が好ましい。本発明に用いるオルガノトリクロロシラン(RSiCl<sub>3</sub>)としては、種々のオルガノトリクロロシランが使用でき

5

る。Rが炭素数1～6のアルキル基であるオルガノトリクロロシランとしては、例えば、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、n-プロピルトリクロロシラン、イソプロピルトリクロロシラン、n-ブチルトリクロロシラン、イソブチルトリクロロシラン、sec-ブチルトリクロロシラン、ペンチルトリクロロシラン等があげられる。Rが炭素数1～6のアルケニル基であるオルガノトリクロロシランとしては、例えば、ビニルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ などがあげられる。工業的入手の容易さからは、Rが低級アルキル基、ビニル基及びフェニル基であるオルガノトリクロロシランが好ましい。

【0012】本発明に用いるアルコール( $\text{R}'\text{OH}$ )としては種々のアルコールが使用できる。価格、入手の容易さなどからメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の $\text{R}'$ が低級アルキル基であるアルコールが好ましい。本発明の化合物は、ジオキサン溶媒中でトリクロロシラン及びオルガノトリクロロシランと水を反応させて加水分解縮重合し、その後アルコールと反応させる方法により製造される。

【0013】本発明の製造法の特徴の一つは、溶媒としてジオキサンを用いることにある。ジオキサンを用いるとトリクロロシラン及びオルガノトリクロロシランの加水分解縮重合中及びアルコールとの反応時にゲル化物などの溶媒に不溶な物は生成しないという利点を有する。本発明の化合物を製造する方法において、トリクロロシラン及びオルガノトリクロロシラン(以下トリクロロシラン類と記載する)の加水分解縮重合温度は、反応液中にジオキサンの結晶等が生成しない温度であればよく、 $0^\circ\text{C}$ からジオキサンの沸点以上の温度でも実施できる。通常の場合、トリクロロシランの沸点が $32^\circ\text{C}$ であるので水と反応させる初期の間は $10\sim 50^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0014】トリクロロシラン類の濃度は、特に制限はないが25%以下が好ましく、5～20%がより好ましい。トリクロロシラン類と水を反応させる方法は、トリクロロシラン類のジオキサン溶液中に水を加えても、水とジオキサン溶液中にトリクロロシラン類を加えてもよい、前者が好ましい。もちろん、トリクロロシランと水を反応させ、その後オルガノトリクロロシランを添加し、さらに水を加え加水分解縮重合した後、アルコールと反応させてもよい。

【0015】トリクロロシラン類と反応させる水は、水単独またはトリクロロシラン類と反応しなく水を溶解する溶媒で希釈して加えてもよい。希釈して加える場合、好ましくは反応溶媒であるジオキサンを用いるのが好ましい。水の添加量は、製造しようとするケイ素化合物の分子量によって決定される。アルコールは水／(トリク

6

ロシラン類)のモル比が約1以下と低い場合は、トリクロロシラン類と水を反応させ加水分解縮重合後添加し反応させても問題はない。水／(トリクロロシラン類)のモル比が約1以上の場合、そのままアルコールを加えて反応すると溶媒に不溶なゲル状物が生成するか、または得られたケイ素化合物が保存中に溶媒に不溶となるので、水／(トリクロロシラン類)のモル比が約1以上の場合、トリクロロシラン類と水を反応させ加水分解縮重合した後、さらにトリクロロシラン類を加え、その後アルコールを加え反応させる。後で加えるトリクロロシラン類の最適量は初期の水／(トリクロロシラン類)のモル比によって決まる。少な過ぎると生成ケイ素化合物の安定性等に問題が発生する。多過ぎると安定性はよいが、得られたケイ素化合物中の低分子の割合が多くなる。

【0016】アルコールの使用量は、反応液中の加水分解縮重合物及びトリクロロシラン類の $\text{Si}-\text{Cl}$ を $\text{Si}-\text{OR}'$ に変えるに十分な量であればよい。また、アルコールは、溶媒で希釈して加えてもよいし、単独で加えてもよい。アルコールを反応させるときの温度は特に制限はないが $10\sim 50^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

【0018】

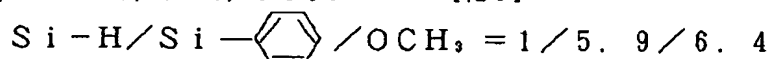
【実施例1】温度計、攪拌用回転子、冷却管を取付けた300mlの4口フラスコにジオキサン125g、トリクロロシラン0.018mol及びメチルトリクロロシラン0.091molを仕込み攪拌する。水2.0gとジオキサン3.9gを入れた滴下ロートを前記の4口フラスコに取付け、 $24\sim 27^\circ\text{C}$ に保ちながら滴下する。滴下後、さらに30分間攪拌を続け、その後エタノール0.33molを入れた滴下ロートを取付け $24\sim 30^\circ\text{C}$ に保ちながら滴下する。その後、さらに2時間攪拌する。反応液を取り出し約 $60^\circ\text{C}$ の減圧下で溶媒を完全に溜去したところ、9.9gの低粘度ケイ素化合物の液体が得られた。この液体をテトラヒドロフランに溶解し、この溶液をGPC法(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により分子量を測定した。重量平均分子量(MW)3,800、数平均分子量(MN)2,170であった。また、 $^1\text{H}-\text{NMR}$ によりこの化合物中の水素の積分比は、 $\text{Si}-\text{H}/\text{Si}-\text{Me}/\text{OC}_2\text{H}_5=0.23/2.9/5$ であった。

【0019】 $^1\text{H}-\text{NMR}$ スペクトルを図1に示す。又、IR分析の結果、ラダー構造に帰属される $1070\text{cm}^{-1}$ 、 $1130\text{cm}^{-1}$ の吸収があった。IRスペクトルを図3に示す。この化合物は7ヶ月後も液体のままであり、テトラヒドロフラン等の有機溶媒によく溶解した。

【0020】

【実施例2】温度計、攪拌用回転子、冷却管を取付けた

21の4口フラスコにジオキサン1, 500g、トリクロロシラン0. 19mol、メチルトリクロロシラン1. 1molを仕込み攪拌する。水50%を含むジオキサン溶液46. 5gを入れた滴下ロートを取付け、22~25℃に保ちながら滴下する。滴下後、さらに30分間攪拌を続け、その後エタノール178gを入れた滴下ロートを取付け20~25℃で滴下する。その後、さらに2時間攪拌する。反応液を取り出し約60℃の減圧下で溶媒を完全に溜去したところ118gの低粘度液体が得られた。この液体をクロロホルムに溶解しGPC法にて分子量を測定したところ重量平均分子量1, 830、数平均分子量750であった。また、<sup>1</sup>H-NMRによりこのケイ素化合物中の水素の積分比は、Si-H/Si-Me/OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> = 0. 15/3. 4/5であつ \*



【0023】であった。また、IR分析では、約1070cm<sup>-1</sup>と1130cm<sup>-1</sup>に吸収があった。IRスペクトルを図4に示す。

【0024】

【実施例4】実施例1と同様の装置を用い、ジオキサン370g、トリクロロシラン0. 108mol、ビニルトリクロロシラン0. 323molの溶液中へ、水11. 6gとジオキサン46. 5gの溶液を22~30℃で滴下する。40分後メチルトリクロロシラン0. 109molをさらに滴下し60分反応させる。その後、エタノール74. 6gを滴下し120分反応させる。ついで、実施例1と同様にして溶媒を除いたところ、49. 1gの液体が得られた。この液体は、重量平均分子量(MW)4, 000、数平均分子量(MN)2, 200であった。また、<sup>1</sup>H-NMRより、このケイ素化合物の水素の積分比は、Si-H/Si-CH=CH<sub>2</sub>/Si-CH<sub>3</sub>/OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> = 1/9. 2/2. 1/14. 5であった。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図2に示す。

【0025】

【参考例1】実施例1で得られたケイ素化合物1. 6gに2-エチルヘキサン酸スズ16mgを加えコーティング液を作成する。このコーティング溶液をSUS板にコーティングした。このコーティング物は約1時間放置するとほぼ完全に硬化した。

【0026】

\*た。

【0021】

【実施例3】実施例1と同様の装置を用い、ジオキサン750g、トリクロロシラン0. 184mol、フェニルトリクロロシラン0. 245molの溶液中へ、水7. 7gとジオキサン30. 9gの溶液を20~26℃で滴下する。60分後メタノール41. 2gを滴下し120分反応させる。その後、実施例1と同様にして溶媒を除いたところ、50. 0gの液体が得られた。この液体は、重量平均分子量(MW)17, 000、数平均分子量1, 400であった。<sup>1</sup>H-NMRよりこのケイ素化合物中の水素の積分比は

【0022】

【化4】

【参考例2】実施例3で得られたケイ素化合物1. 45gにトルエン0. 65g、ジラウリン酸ジブチルスズの50%トルエン溶液73mgを加えコーティング液を作成する。このコーティング液をSUS板にコーティングした。このコーティング物は約1時間放置するとほぼ完全に硬化した。

【0027】

【発明の効果】本発明の化合物は、単独または有機溶媒に溶解して被膜形成液として使用することができる。即ち、本発明化合物は液体であるので従来のオルガノシセスキオキサンポリマーに比べ取り扱いが容易である。又、ケイ素に結合した有機基を多く持つため比較的厚膜としても使用できる。

【0028】本発明の化合物に含まれているSi-H'は、ビニル化合物等と反応させて他の化合物へ導くこともできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた本発明化合物のNMRスペクトルである。

【図2】実施例4で得られた本発明化合物のNMRスペクトルである。

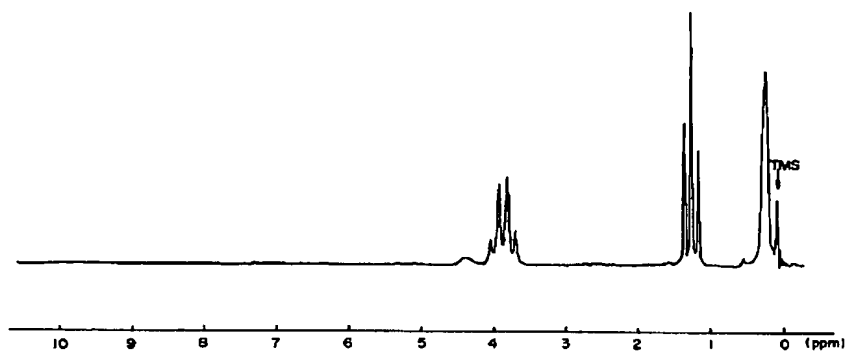
【図3】実施例1で得られた本発明化合物のIRスペクトルである。

【図4】実施例3で得られた本発明化合物のIRスペクトルである。

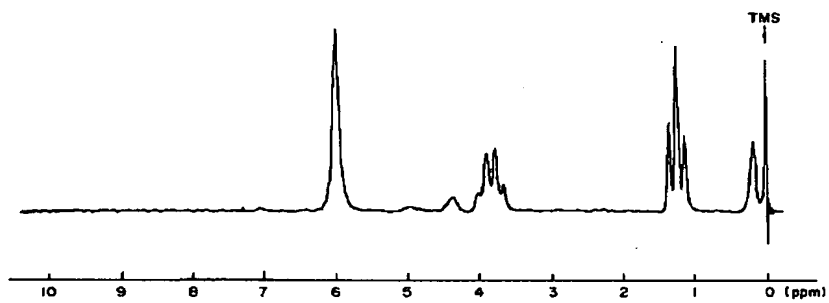
(6)

特開平6-128378

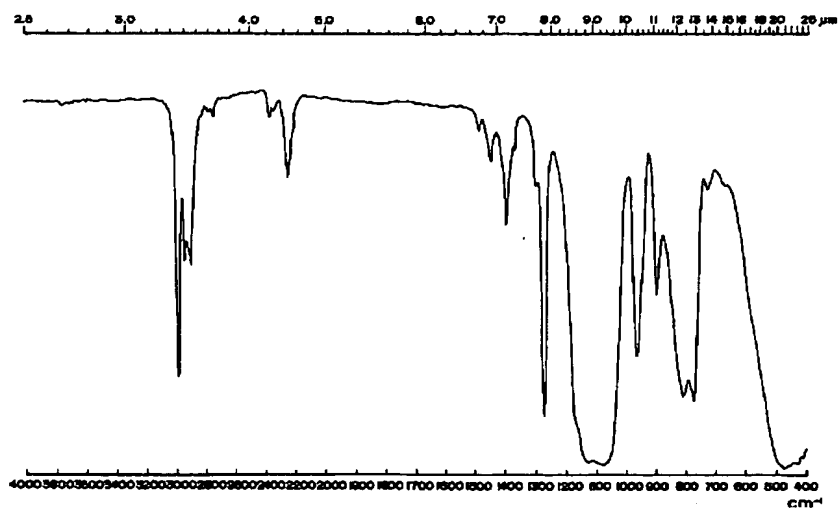
【図1】



【図2】



【図3】



(7)

特開平6-128378

【図4】

